## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-258638

(43) Date of publication of application: 09.10.1995

(51)Int.Cl.

C09K 19/38 C09K 19/42 G02F 1/13

G02F 1/1333

(21)Application number: 07-035170

(71)Applicant: MERCK PATENT GMBH

(22)Date of filing:

23.02.1995

(72)Inventor: GOULDING MARK

(30)Priority

Priority number : 94 94102698

Priority date : 23.02.1994

Priority country: EP

## (54) LIQUID CRYSTALLINE MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new liq. crystalline material compsn. which is useful in the preparation of cholesteric films usable for various optical and electrooptic applications by including a specified liq. crystalline material forming a permanently oriented network in a low-mol.wt. liq. crystalline material.

CONSTITUTION: This liq. crystalline material compsn. is in the form of an anisotropic gel comprising: (A) a monotropic or enantiotropic liq. crystalline material obtd. by (co)polymn. of a chiral polymerizable compd.; and (B) a low-mol.wt. liq. crystalline material, wherein the component A forms a permanently oriented network in the component B. The component A is pref. a liq. crystalline material or the like, contg. a constituent

R<sup>a</sup> | II

element represented by formula II, obtd. by polymn. of a chiral mesogen compd. represented by formula I (wherein R' represents CH3 or C6H5; R4 represents CH2=CH-, CH2=CH-O- or the like; P represents a 12C or lower alkylene; X represents O, S or the like; A3 represents 1,4-phenylene or 1,4-cyclohexylene; Z2 represents OCH2, CH2CH2 or the like; m is 1 to 10;

## BEST AVAILABLE COPY

O is 0 to 3; u is 0 or 1; and n and p are each 0 to 2). A compd., represented by formula I wherein Ro represents CH3, is a new material.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

25.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平7-258638

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl.6

識別記号

FΙ

技術表示箇所

C 0 9 K 19/38

9279-4H

庁内整理番号

19/42

9279-4H

G 0 2 F 1/13

500

1/1333

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全 32 頁)

(21)出願番号

特願平7-35170

(22)出願日

平成7年(1995)2月23日

(31)優先権主張番号 94102698/1

(32)優先日

1994年2月23日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ ト ペシュレンクテル ハフトング MERCK PATENT GESELL SCHAFT MIT BESCHRAN KTER HAFTUNG ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム

シュタット フランクフルター シュトラ

一セ 250

(74)代理人 弁理士 若林 忠

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 液晶状物質

### (57) 【要約】

【目的】 種々の光学的及び電気光学的応用に使用可能 なコレステリックフィルムを生産するのに最適な新規な キラル反応性液晶状化合物及び組成物を提供する。

【構成】 重合した単変性又は互変性の液晶状物質及び 低分子量の液晶状物質からなる異方性ゲルの形態をな し、該重合した物質 a) が該低分子量の液晶状物質 b) 中において永久配向ネットワークを形成する液晶状物質 であって、物質 a) はキラルな重合可能化合物の(共) 重合によって得る。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合した単変性又は互変性の液晶状物質 及び低分子量の液晶状物質を含む異方性ゲルの形態をな し、該重合した物質a)が該低分子量の液晶状物質b) 中において永久配向ネットワークを形成する液晶状物質\* \*であって、前記重合した物質a)がキラルな重合可能化 合物の(共) 重合によって得ることができることを特徴 とする前記液晶状物質。

【請求項2】 前記物質a)が次式(1)-(4): 【化1】

(1)

$$R^{\circ}$$

$$\mid$$

$$-(CH_{2})_{n}-CH^{*}-C_{m}H_{2m+1}$$

$$R^{\circ}$$
|
-Q1-O-CH\*(-CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-O-Q2-
(2)

$$\begin{array}{c|c}
R^{\circ} \\
\downarrow \\
-\bigcirc -Q^{1}-O-(CH_{2})_{n}-CH^{*}-C_{m}H_{2m+1}
\end{array} (3)$$

(4)

[但し上記式 (1) - (4) においてR<sup>0</sup> はCH<sub>8</sub>, C 。Hs, F, C1, CN又はCFs であり、

Q! 及びQ2 は各々独立にCO又は単結合であり、 nは0,1又は2であり、

$$R^4 - (P)_u - X - (M$$

[但し上式においてR・はCH₂ = CW-COO-, 【化2】

HWN-,  $CH_2 = CH-$ ,  $CH_2 = CH-O-$ XidH $S-CH_2-(CH_2)$  - COO-r bot. Wt H. C1又は炭素原子数が1-5のアルキルを表わし、 mは1-7であり、

上の非隣接CH2 基が-O-によって置き換えられるこ とが可能でもあり、Xは-O-, -S-, -COO-, -OCO-又は単結合であり、R<sup>5</sup> は置換されていな い、又はハロゲンによってモノー又はポリー置換された 炭素原子数15以下のアルキルラジカルであり、これら のラジカル中の1個以上のCH2 基が、いずれの場合も★ %mは1-10の間の整数であり、そして0は1,2又は 3である。] から選ばれる構成要素を含む重合した液晶 状物質である請求項1に記載の液晶状物質。

※30 【請求項3】 前記物質a)が次式I:

 $R^4 - (P)_u - X - (MG^1)_q - C^4 - (MG^2)_1 - R^5$ I

★互いに独立に-O-, -S-, -CO-, -OCO-, - CO-O-又は-O-CO-O-によって、各酸素原 子が互いに直接に連結しないような状態で置き換えられ ることが可能でもあり、あるいは別にR5 はR4 -(P) 。-X-に定義した各意味のうちの1つを有し、 MG<sup>1</sup> 及びMG<sup>2</sup> は各々独立に芳香族環システム又は場

合によっては橋架け基によって連結された2個以上の環 システムを含むメソゲン性基であり、

Pは炭素原子数が12以下のアルキレンであり、1個以 40 C'は光学的に活性な基であり、

q及びtは各々独立に0又は1であり、そしてuは0又 は1である。] で示されるキラルな重合可能化合物から 得ることができる請求項2に記載の液晶状物質。

【請求項4】 前記物質a)が次式Ia: 【化3】

[但し上式においてRはH, CH。又はClであり、

50 Aは-O-, -CO-O-, -O-CO-又は単結合で

あり、

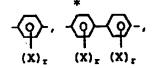
aは0又は1であり、

C\* は請求項2の式(2)及び(4)から選ばれる光学 的活性基であり、

q及びtは前掲の意味を有し、

**★ S は 1 - 6 の間の整数であり、そして n 及びm は 0 - 2** 0の間の整数であり、

MG<sup>1</sup> 及びMG<sup>2</sup> は次の各式: 【化4】



(但し上式中において、XはCN又はFであり、かつ、 rは0,1又は2である。)から選ばれる。]で示され るピスアクリレート又はピスピニルエーテルから得るこ※ ※とができる請求項3に記載の液晶状物質。

【請求項5】 前記物質a)が式(III) - (V): 【化5】 Ro

$$R^{4}-(P)_{u}-X-A^{3}-(A^{4}-Z^{2})_{p}-O-(CH_{2})_{n}-CH^{*}-C_{n}H_{2m+1}$$
 (III)

 $R^4 - (P)_u - X - A^3 - (A^4)_D - Q^1O - CH^* - (CH_2) - Q^2 - (A^4)_D - A^3 - R^5$ (IV)

$$R^{0}$$

|
 $R^{4} - (P)_{u} - X - A^{3} - COO - A^{4} - Q^{1} - (CH_{2})_{n} - CH^{*} - C_{m}H_{2m+1}$ 
(V)

[但し上記式において、R<sup>0</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, P, X, o, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, n, u及びmは前掲意味と同じであ

A<sup>3</sup> 及びA<sup>4</sup> は各々独立に、場合によってフッ素化された 1, 4-フェニレンでその中の1又は2ケのCH基がN シクロヘキシレンでその中の1又は2ケの非隣接のCH 2基がOで置き換えられていてもよい。 Z<sup>2</sup> は-CO-O -, -O-CO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CH 2 CH2-, -C≡C-, -C≡C-C≡C-又は単結合 である。Pは0, 1又は2である。] から選ばれる少く とも1つのキラル化合物の(共) 重合によって得ること ができる請求項1ないし4のいずれか1項に記載の液晶 状物質。

★【請求項6】 前記物質a)が、R<sup>0</sup> がCH<sub>8</sub> 又はC<sub>6</sub> H。である少くとも1つのキラルなメソーゲン性化合物 の重合によって得ることができる請求項5に記載の液晶 状物質。

【請求項7】 基板として光透過性の2個の対向するプ によって置き換えられていてもよく、もしくは1、4- 40 レートからなり、該プレートには互いに対向する両面上 に光透過性材料でなる電極が設けられており、偏光層及 びシーリング材料を担っている該電極はプレートの両端 間に設けられており、プレートとシーリング材料の間の スペース中に液晶状物質が導入されているディスプレイ セルであって、該液晶状物質が請求項1-6に示した少 くとも2つの異なる液晶状物質で構成されることを特徴 とする前記ディスプレイセル。

【請求項8】 次式VI:

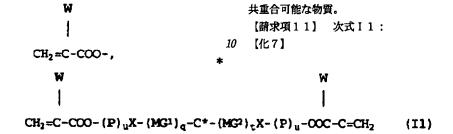
 $R^4 - (P)_0 - MG^1 - (P)_0 - R^4$ VI

[但し上式において、R<sup>4</sup>、P及びuは前掲の意味と同 50 じであり、MG<sup>1</sup> はメソーゲン性基である。] で表わさ

れる少くとも1つの二官能反応性アキラル化合物及び請 求項3の式I、好ましくは請求項5の式III - Vから選 ばれる少くとも1つのモノ反応性キラル化合物とからな る共重合可能な前駆物質。

【請求項9】 式III の少くとも1つの二官能反応性ア キラル化合物、及びR<sup>4</sup>が次式:

【化6】



[但し上式において、W, P, X, MG¹, MG², q, u及びtは請求項3の式Iと同じ意味を有し、そし てC\* は光学的活性基であって請求項2に示した構成要※

$$CH_1 = CH - O - PX - MG^1$$

においてP, X, MG¹, MG², C¹, R⁵ 及びtが 請求項3の式1と同じ意味を有する、式12で表わされ るキラル重合可能化合物。

【請求項13】 次の工程:

a) 請求項8ないし10の共重合可能前駆物質又は請求 項11の式Ⅰ1又は請求項12の式Ⅰ2の二官能反応性★

$$R^4 - P - X - MG^1 - Q^1 OCH^4 (CH_3) CH_2 OQ^2 R^5$$

において、P, X, MG<sup>1</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> 及びR<sup>5</sup> が請求 項2の式(2) および請求項3の式 I の意味と同じであ H-Oである、式I3で表わされる反応性キラル化合 物。

【請求項15】 式 I 3 においてQ¹ 及びQ² が単結合☆

※素である式(2)及び式(4)から選ばれる。]で表わ される二官能反応性キラル化合物。

6

5のアルキルである。] で表わされるアクリレートラジ カルである式 I の少くとも 1 つの反応性キラル化合物と

【請求項10】 式III の少くとも1つの化合物、及び R' が式CH2 = CH - O - のピニルエーテルである式

Iの少くとも1つの化合物とからなる請求項8に記載の

\* [この式において、WはH, C1又は炭素原子数が1-

からなる請求項8に記載の共重合可能な物質。

【請求項12】 式12

$$CH_2 = CH - O - PX - MG^1 - C^* - (MG^2)_1 - R^6$$
 I 2

- ★キラル化合物を、UV開始剤及び場合によって添加物の 存在下でモノマーの状態において処方し、
- b)この処方された前駆物質をその場でUV重合させる からなるステップによって得ることのできるコレステリ ックフイルム。

【請求項14】 式13

I 3

- ☆である請求項14記載の反応性キラル化合物。
- 【請求項16】 式I3のR5 が炭素原子数15以下の り、そして $R^4$  が $CH_2=C-COO-$ 又は $CH_2=C$  30 アルキル又はアルケニルである請求項14又は15に記 載のモノ官能反応性化合物。

【請求項17】 式III a

【化8】

$$R^{4}-(P)_{u}-X-(A^{3}-Z^{2})_{p}$$
 O  $-(CH_{2})_{n}-CH^{*}-C_{m}H_{2m+1}$  Illa

において、R<sup>4</sup> , P, X, A<sup>3</sup> , Z<sup>2</sup> , u及びnが請求 mは2-10の間の整数である、式III aのモノ官能反 応性化合物。

【請求項18】 式III aのnが1であり、かつ、mが 2である請求項17記載のモノ官能反応性化合物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、重合したモノトロピッ ク(単変性)又はエナンチオトロピック(互変性)の液 晶状物質と低分子量の液晶状物質を含むアニソトロピッ ク(異方性)ゲルの形態での液晶状物質に関する。該重 50 【0003】

- 合した物質 a) は該低分子量液晶状物質 b) 中において 項5の式IIIと同じ意味を有し、pは1又は2、そして 40 永久配向ネットワークを形成し、この重合物質a)はキ ラル重合可能化合物の(共)重合によって収得可能であ ることを特徴とする。
  - 【0002】さらに本発明は、基板として光透過性の2 個の対向するプレートからなり、該プレートには、互い に対向する両面上に光透過性材料の電極が設けられてお り、配向層及びシーリング材料を担う該電極はプレート の両端の間に設けられており、プレートと例えばリング 状の形のシーリング材との間のスペース中に液晶状物質 が導入されているディスプレイセルに関する。

【従来の技術】ヨーロッパ特許出顧EP451905に は、重合した液晶状物質と低分子量のネマティック液晶 状物質からなるアニソトロピックゲル形態の液晶状物質 が記載されている。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、種々 の光学的及び電気光学的応用に使用することのできるコ レステリックフィルムを生産するのに最適な、新規なキ ラル反応性液状化合物と組成物を提供することである。 [0005]

【課題を解決するための手段】本発明によって得られる 液晶状物質中では重合物質a)が低分子量液晶状物質 b) 中において永久配向ネットワークを形成しており、\* \*この低分子量液晶状物質はコレステリック相を呈するこ とが特徴である。この物質b)が物質a)のネットワー クの周囲に連続相を形成することが好ましい。

【0006】本発明の好ましい実施態様は以下のとうり である:

(a) 物質 a) がキラル (メター) アクリレート, エポ キシ化合物、ビニルエーテル化合物及びチオレン化合物 から選ばれる液晶状物質。

(1)

(b) 物質 a) が以下の式(1) - (4) から選ばれる 10 構成要素を含む重合した液晶状物質である液晶状物質。

[0007] 【化9】

$$- \begin{array}{c} & \mathbf{R}^{\mathbf{c}} \\ \mathbf{I} \\ & \mathbf{C} \\ \mathbf{H}_{2} \\ \mathbf{n} - \mathbf{C} \\ \mathbf{H}^{\mathbf{c}} - \mathbf{C}_{m} \\ \mathbf{H}_{2m} \\ & \mathbf{H}_{2m} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R^{\circ} \\ \downarrow \\ Q^{1}\text{-O-}(CH_{2})_{n}\text{-CH}^{+}\text{-C}_{m}H_{2m+1} \end{array}$$
 (3)

上記式中、Rº はCHs, Cs Hs, F, Cl, CN又 はCF。であり、Q1 及びQ2 は各々独立にCO又は単 結合であり、nは0, 1又は2であり、mは1-10の 間の整数であり、そしてoは1、2又は3である。

$$R^{1} - (A^{1} - Z^{1}) \cdot - R^{2}$$

上式中、R1 及びR2 は各々独立に炭素原子数が16以 下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル又はアルケニルであ 40 って、1又は2個の非隣接CH2 基が-O-, -CO-〇一、一〇一〇〇一又は一〇一〇〇一〇一によって置き 換えられていてよく、R1 及びR2 のうちの1個はF, Cl, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub> H又はCNであって もよく、R1 は好ましくは炭素原子数1-7を有するア ルキル又はアルコキシであり、そしてR<sup>2</sup> は好ましくは CNである。A1 及びA2 は各々独立に、場合によって フッ素化された1,4-フエニレンでその中の1又は2 ケのCH基がNによって置き換えられていてもよく、も しくは1,4-シクロヘキシレンでその中の1又は2ケ 50

※ (c)物質b)が式(I)の少くとも1つの化合物を含 む液晶状物質。

[0008]

(I)

の非隣接のCH2基がOで置き換えられていてもよい。 そして好ましくは場合によっては1~2ケのF原子によ って置換された1, 4-フエニレン又は1, 4-シクロ ヘキシレンである。 21 及び22 は各々独立に-CO-O-, -O-CO-, -OCH2 -, -CH2 O-, - $CH_2$   $CH_2$  -,  $-C \equiv C$ -,  $-C \equiv C$ - $C \equiv C$ -又は 単結合であり、好ましくは一C〇一〇一又は単結合であ る。oは1,2又は3である。

(d) 物質 a) が下記式 I のキラルであって重合可能な 化合物から得ることができることを特徴とする前記式

(1) - (4) に記載の液晶状物質であり、

 $R^4 - (P)_u - X - (MG^1)_q - C^* - (MG^2)_1 - R^5$ 

「上式中、R' はCH<sub>2</sub> = CW - COO - . [0009] 【化10】

HWN-,  $CH_2 = CH-$ , HWC-C-,  $CH_2 = C$ H-O-又はHS-CH2 - (CH2) a - COO-で 5のアルキルであり、そしてmは1-7である。Pは炭 素原子数12以下のアルキレンであり、それは又、1個 以上の非隣接CH2基が一〇一によって置き換えられる こともできる。Xは-O-, -S-, -COO-, -O CO-又は単結合であり、R5 は未置換、ハロゲンによ ってモノー又はポリー置換されている炭素原子数15以 下のアルキルラジカルであり、それは又これらのラジカ\*

\*ル中の1個以上のCH2 基がいずれも互いに独立に-O -, -s-, -co-, -oco-, -co-o-又は -O-CO-O-によって、各酸素原子が互いに直接に 連結しないような状態で置き換えられることもでき、あ るいは別にR<sup>5</sup> はR<sup>4</sup> - (P)。-X-に定義した各意 味のうちの1つを有する。MG1 及びMG2 は各々独立 に芳香族環システム又は場合によっては橋架けとなる基 によって連結された2個以上の環システムを含むメソー あって、これらの式中WはH, C1又は炭素原子数1- 10 ゲン性基である。C は光学的活性基であり、好ましく は前記構成要素 (1) - (4) から選ばれる。 q 及び t は各々独立に0又は1であり、そしてuは0又は1であ る。] 好ましくは物質 a) が下記式 I a のビスアクリレ ート又はピスピニルエーテルから得ることができる液晶 状物質。

10

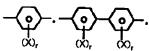
[0010]

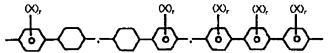
【化11】

## $CH_2=C-(-CO-)_a-O-[(CH_2)_m-A]_n(MG^1)_a-C^*-(MG^2)_t[A-(CH_2)_m]_n-O-(-CO-)_a-C=CH_2$ la

上記式中、RはH、CHs 又はClであり、Aは-O ー, -CO-O-, -O-CO-又は単結合であり、C \* は前記構成要素(2)及び(4)から選ばれる光学的 活性基であり、q及びtは前に掲げたの意味を有し、a は0又は1であり、sは1-6の間の整数であり、そし※ %てn及びmは0-20の間の整数であり、 $MG^1$ 及びM G<sup>2</sup> は下記式:

[0011] 【化12】





から選ばれるものであり、式中XはCN又はFであり、 そして r は 0、 1 又は 2 である。

(e)物質a)が下記式III - Vから選ばれる少くとも 1つのキラル化合物の(共) 重合によって得ることがで きる液晶状物質であり、

[0012]

【化13】

$$R^{4}-(P)_{u}-X-(A^{3}-Z^{2})_{p}$$
 O  $CH_{2}$  $n-CH^{*}-C_{m}H_{2m+1}$  (III)

[上記各式中, R<sup>0</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, P, X, o, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, n, u及びmは前掲の意味を有し、R<sup>3</sup> はR<sup>1</sup> に 対して掲げた意味を有し、A3 及びA4 はA1 に対して し、そしてpは0,1又は2である。] 特に好ましく は、物質a) が、Rº がCH3 又はC6 H5 である少く とも1つのキラルメソーゲン化合物の重合によって得る ことができる液晶状物質。

(f)物質a)が前記ゲル中において1-50%重量% の量、特に2-10%の量で存在する液晶状物質。

$$R^4 - (P)_{u} - MG^{1} - X - (P)_{u} - R^4$$

[但し上式中、R<sup>4</sup>, X, P及びuは前掲の意味を有 し、そしてMG¹ はメソーゲン性基である。] 及び式 モノ反応性キラル化合物を含む共重合可能な前駆物質で あり、好ましくは、式VIの少くとも1つの二官能反応性 アキラル化合物と、R1 が次式:

[0015] 【化14】

\*【0013】本発明はさらに、基板として光透過性の2 個の対向するプレートを含み、該プレートには互いに対 向する両面上に光透過性材料の電極が設けられ、配向層 掲げた意味を有し、2ºは2ºに対して掲げた意味を有 20 及びシーリング材料を担う該電極はプレートの両端の間 に設けられており、プレートとシーリング材料の間の隙 間中に液晶状物質が導入されているディスプレイセルに 関し、その際この液晶状物質は(a)~(f)に示した ような少くとも2つの異なる液晶状物質で構成される。 【0014】本発明の別の観点は、下記式VIの少くとも

12

1つの二官能反応性アキラル化合物、

※レートラジカルである式Iの少くとも1つの反応性キラ ル化合物とからなる物質であり、又は式VIの少くとも1 1、好ましくは式III - Vから選ばれる少くとも1つの 30 つの化合物及びR<sup>4</sup> が式CH<sub>2</sub> = CH-O-のピニルエ ーテルラジカルである式 I の少くとも 1 つの化合物を含 む物質である。

> 【0016】好ましい実施態様は、式 I の少くとも1つ の反応性キラル化合物が式Iの構成要素を表わし、特に nが1, Rº がCH3 であり、かつmが2である共重合 可能物質である。

【0017】本発明はさらに、式(I1):

[0018]

【化15】

[式中, Wは(d)に掲げた意味を有する。] のアクリ※40

$$\begin{array}{c} W & W \\ | & | \\ | & | \\ CH_2=C-(CO)_a-O-(P)_uX-(MG^1)_q-C^*-(MG^2)_tX-(P)_u-O-(OC)_a-C=CH_2 \end{array}$$

[上式中, W, P, X,  $MG^1$ ,  $MG^2$ , a, q, u及 び t は前掲の意味を有し、C\* は光学的活性基であって★

 $CH_2 = CH - O - PX - MG^1 - C^{\bullet} - (MG^2)_1 - R^5$ 

[この式中, P, X, MG<sup>1</sup>, MG<sup>2</sup>, C<sup>1</sup> 及びtは前 掲の意味を有する。] のキラル重合可能化合物にも関す る。

★構成要素(2)及び(4)から選ばれる。]の二官能反 応性キラル化合物に関し、さらに下記式(12):

$$- (MG^2)_1 - R^5$$
 (12)

【0019】本発明のさらに他の観点は、次のa), b) からなるステップによって得ることのできるコレス 50 テリックフィルムである。

【0020】a) 前記式VIで表わされる少くとも1つの 二官能反応性アキラル化合物及び式I、好ましくは式II I-Vから選ばれる少くとも1つのモノ反応性キラル化 合物とからなる共重合可能な前駆物質;式IIIの少くと も1つの二官能反応性アキラル化合物及びR 「が前記 [化14] で表わされるアクリレートラジカルである式 Iの少くとも1つの反応性キラル化合物とからなる共重 合可能な物質;式IIIの少くとも1つの化合物およびR4 が式CH2=CH-O-のピニルエーテルである式Iの\* \*少くとも1つの化合物とからなる共重合可能な物質:ま たは式I1又はI2の二官能反応性キラル化合物を、U V開始剤及び場合によって添加物の存在下でモノマーの 状態において処方し、

14

b) 次いでこの処方された前駆物質をその場でUV重合 させる。

【0021】本発明はさらに、下記式 I3の反応性キラ ル化合物にも関する。

 $R^4 - P - X - MG^1 - Q^1 CH^4 (CH_3) CH_2 OQ^2 R^5$ 

上記中, P, X, MG<sup>1</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> 及びR<sup>5</sup> は前掲の 意味を有し、R' は次式

[0022]

【化16】

Ж

ÇH,

は単結合であり、特に、R5 が炭素原子数15以下のア ルキル又はアルケニルであり、R3 及びmが前掲の意味 を有するものが好ましい。

%又は $CH_2 = CH - O$ であり、好ましくは $Q^1$  及び $Q^2$ 

【0023】さらに、本発明は次式III a:

[0024]

【化17】

lile

で表わされる反応性キラル化合物に関し上式中、R<sup>1</sup>, P, X, A<sup>3</sup>, Z<sup>2</sup>, u及びnは式IIIに対して掲げた 意味を有し、pは1又は2であり、そしてmは2-10 の間の整数であり、特にmが2であってnが1であるも のが好ましい。

【0025】式III aの好ましい化合物は、以下の式II I a1 -III a 2 3:

[0026]

【化18】

CH<sub>2</sub>=C-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-O--(O)-COO--(O)-CH<sub>2</sub>-CH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Illa1

сн²-с-соо-(сн³)<sup>к</sup>-о-<u>(о</u>)-<u>(о</u>)- сн²-сӊ-с²н² к

Illa2

cH²=c-coo-(cH²)²-o-(o)-coo-(o)-(o)-cH²-cH-c²H² cH²=c-coo-(cH²)²-o-(o)-coo-(o)-(o)-cH²-cH-c²H²

IIIa3

liia4

llia6

illa7

Illa8

IIIa9

[0027]

【化19】

Illa10

18

Illa11

$$\overset{O}{\longleftarrow}_{(CH_2)_k} -O - \overset{CH_2}{\bigcirc} -CH_2 - \overset{CH_2}{\bigcirc} -CH_2 - \overset{CH_3}{\bigcirc} -C_2 - \overset{$$

lila12

$$\overset{\text{CH}^3}{\longleftarrow} (\text{CH}^3)^k - \text{O} - \overset{\text{C}}{\bigcirc} - \text{COO} - \overset{\text{C}}{\bigcirc} - \text{CH}^3 - \overset{\text{C}}{\bigcirc} + \overset{\text{C}}{\longrightarrow} +$$

Illa13

$$\overset{O}{ \hookrightarrow} (\text{CH}_2)_k - O - \overset{O}{ \hookrightarrow} - \overset{O}{ \hookrightarrow} - \text{COO} - \overset{C}{ \hookrightarrow} - \text{CH}_2 - \overset{C}{ \hookrightarrow} + \overset{C}{$$

illa14

$$O = (CH_2)_k - O = O - COO - O - O - CH_2 - CH_2 - CH_3 - CH_3$$

Illa15

Illa16

illa17

$$\begin{array}{c} O \\ \longleftarrow \\ CH_2\text{-O-(CH_2)}_k \longrightarrow \\ O \\ \longrightarrow \\ CH_2\text{-CH-C}_2H_5 \\ \longrightarrow \\ O \\ \longrightarrow \\$$

Illa18

Illa19

illa20

[0028]

【化20】

Illa21

20

Illa22

Illa23

で表わされる各化合物であり、上式中、Wは前掲の意味 を有し、kは2-10の間の整数であり、そしてフエニ レン環は場合によってフッ素により置換される。式 (1) ないし(4) から選ばれる構成要素からなる同様

な低分子量メソーゲン性化合物は公知であるか、又は公

知の方法、例えば、

- \*1603076
  - 2) GB1603076
  - 3) EP0168043
  - 4) WO94/00532

の各方法に類似して製造できる。

【0029】式Iは、下記式Ia-Ijの2個の環を有 するキラル反応性液晶状化合物を包含し、

1) GB1556994, GB1592161及びGB\*

- $R^4 P X Phe' Z Phe C^* R^5$
- $R^4 P X Phe' Z Pyd C^* R^5$ I b  $R^4 - P - X - Phe' - Z - Pyr - C^* - R^5$ Ιc
- $R^4 P X Phe' C^* Phe' R^5$ I d
- R'-P-X-Phe'-C'-Pvd-R5 Ιe
- $R^4 P X Phe' C^* Pyr R^5$ Ιf
- $R^4 P X Nap' Z Phe' C^* R^5$ Ig  $R^4 - P - X - Nap - Z - Pyd - C^* - R^5$ I h
- $R^4 P X Nap Z Pyd C^* R^6$ Ιi
- $R-P-X-Nap-C^{\bullet}-Phe-R^{5}$ IJ

**% [0030]** さらに下記式 Ik-Iyの3個の環を有する化合物を包 含する。 **30** 

$$R^4 - P - X - P h e' - Z - P h e'' - P h e'' - C^4 - R^5$$
 I k

$$R^4 - P - X - Phe' - Z - Pyd - Phe'' - C^* - R^5$$
 I1

$$R^4 - P - X - Phe' - Z - Pyr - Phe'' - C^* - R^5$$
 Im

$$R^4 - P - X - Phe' - Z - Phe'' - Pyd - C^* - R^5$$
 In

$$R^4 - P - X - Phe' - Z - Phe'' - Pyr - C^* - R^5$$
 Io

$$R^4 - P - X - Phe - C^* - Phe'' - Phe'' - R^5$$
 Ip

$$R^4 - P - X - Phe' - C^* - Pyd - Phe'' - R^5$$
 Iq

$$R^4 - P - X - Phe' - C^* - Pyr - Z - Phe'' - R^5$$
 Ir

$$R^4 - P - X - Phe' - C^* - Phe'' - Pyd - R^5$$
 Is

$$R^4 - P - X - Phe' - C^* - Phe' - Z - Pyr - R^5$$
 It

$$R^4 - P - X - Nap' - Z - Phe'' - Phe'' - C^4 - R^5$$
 Iu

$$R^4 - P - X - Nap' - C^* - Pyr - Phe'' - R^5$$
 I v

$$R^4 - P - X - Nap' - C^* - Pyr - Phe' - R^5$$
 Iw

$$R^4 - P - X - Nap' - C^* - Phe'' - Pyd' - R^5$$
 Ix

$$R^4 - P - X - Nap' - Z - Phe' - Pyr - C^* - R^5$$
 ly

但し、上記式中、R<sup>4</sup> , R<sup>5</sup> , P, X及びC<sup>\*</sup> は前掲の 意味を有し、Pydはピリミジン-2,5ジイルを表わ

を表わす。 【0031】式 I a - I y の化合物において、P h e'

し、そして Pyrはピリジン-2,5-ジイルを表わ し、Zは-CO-O-, -O-CO-, -CH₂ O-,

は下記式:

[0032]

-OCH<sub>2</sub> -, CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -, -C=C-又は単結合 50 【化21】

で示される1, 4-フエニレン基を表わし、式中、X3 -X6 は各々独立にH, ハロゲン又はメチルを表わす。 式Ia-Iyの化合物において、Phe"は置換されて いないか、CN又はハロゲンによってモノー又はポリー 置換された1, 4-フエニレン基であり、そして式 I g 10 - Ij及びIu-Iyにおいて、Nap'は下記式 [0033]

【化22】

で示されるナフタリン-2,6-ジイル基であり、この 20 【0036】 ものは置換されていないものか、又はX<sup>7</sup> - X<sup>12</sup>のうち\*

> R4-1 CH2=CH-COO-CH<sub>3</sub> CH2=CH-O-H<sub>2</sub>N-H(alkyl)N-HS-CH2 (CH2)m-COO-

上記式中、(alkyl)はCi-Csのアルキルを示 て、スペーサー型基Pは炭素原子数24以下のアルキレ ンであり、1個以上の非隣接CH2基が〇によって置き 換えられることもできる。

【0037】Pがアルキレンの場合は、Pは直鎖状又は 分岐鎖状であってよい。特に好ましいPは、エチレン、 プロピレン、プチレン、1-メチル-プロピレン、2-メチループロピレン、ペンチレン、1-メチループチレ ン, 2-メチループチレン, ヘキシレン, 2-エチルー プチレン、1、3-ジメチループチレン、ヘプチレン、

\*の4個以下は各々独立にハロゲンであって他のXはHを 示すものを表わす。式 Ia-Itの化合物が好ましく、 特に好ましいものは式Ia-If, Ik-Itの化合物 であり、さらに好ましいものは式 I a, I d, I k, I p及び I qの化合物である。

【0034】式Ia-Iyの化合物において、R'はC H<sub>2</sub> = CW-COO-, CH<sub>2</sub> = CH-O-, 下記式: [0035]

【化23】

HWM-,  $HS-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-COO-<math>\overline{C}$ り、式中WはH, C1又は炭素原子数1-5のアルキル であり、mは1-7である。好ましくは、R<sup>4</sup> はビニル エーテル基、アクリレート基、アミノ基又はメルカプト 基であり、特に好ましいR・は以下の意味を有するもの

【化24】

R4-2 R4-3 R4-4 R4-5 R4-6 R4-7 R4-8

チルヘキシレン、4-メチルヘキシレン、5-メチルヘ し、mは1-5 である。式 I a - I y の化合物におい 40 キシレン, 6 - メチルヘキシレン, オクチレン, 3 - エ チルーヘキシレン、ノニレン、1-メチルーオクチレ ン, 2-メチルオクチレン, 7-メチルオクチレン, デ シレン, ウンデシレン, ドデシレン, 2-メチルウンデ シレン、2、7、5-トリメチル-ノニレン又は3-プ ロピルーノニレンである。

【0038】 Pがモノー又はポリオキサアルキレンの場 合、Pは直鎖状又は分岐鎖状であってよい。特にPは、 1-オキサーエチレン, 1-オキサープロピレン, 2-オキサプロピレン、1-オキサープチレン、2-オキサ 1-メチルヘキシレン, 2-メチルヘキシレン, 3-メ 50 プチレン, 1, 3-ジオキサプチレン, 1-オキサーペ

ンチレン, 2-オキサーペンチレン, 3-オキサーペン チレン、2-オキサー3-メチループチレン、1-オキ サヘキシレン、2-オキサーヘキシレン、3-オキサー ヘキシレン、1、3-ジオキサーヘキシレン、1、4-ジオキサーヘキシレン, 1,5-ジオキサーヘキシレ ン, 1-オキサーヘプチレン, 2-オキサーヘプチレ ン, 1, 3-ジオキサーヘプチレン, 1, 4-ジオキサ -ヘプチレン、1、5-ジオキサ-ヘプチレン、1、6 ージオキサーヘプチレン、1、3、5ートリオキサーヘ チレン、3-オキサーオクチレン、4-オキサーオクチ レン、1、3-ジオキサーオクチレン、1、4-ジオキ サーノニレン、1、4ージオキサーデシレン、1、4ー ジオキサーウンデシレン及び1,3,5-トリオキサー ドデシレンである。

[0039] Xtd-O-, -S-, -COO-, -OC O-又は単結合であり、特に-O-, -COO-, -O CO-又は単結合である。Xが-O-, -S-, 又は-OCO-である場合、Qの隣接CH2-基は-O-によ OCO-, -CH2 CH2 - 又は単結合であり、特に-CO-O-又は単結合である。

【0040】R<sup>5</sup> は未置換、ハロゲンによってモノー又 はポリ置換された炭素原子数15以下のアルキルラジカ ルであり得、それは又、これらのラジカル中の1つ以上 のCH2 基が、各々の場合互いに独立に、-O-、-S -, -CO-, -OCO-, -COO-又は-O-CO 〇一によって、置き換えられることもできる。このと き、酸素原子は直接互いに連結しないような状態で置換 される。

【0041】R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 及び/又はR<sup>5</sup> が各独立 にアルキルラジカル又はアルコキシラジカルであるとき は、直鎖状又は分岐鎖状であり得る。好ましくは、それ は炭素原子数2、3、4、5、6、7又は8を有する直 鎖状であり、したがって、エチル、プロピル、プチル、 ペンチル, ヘキシル, ヘプチル, オクチル, エトキシ, プロポキシ, プトキシ, ペントキシ, ヘキソキシ, ヘプ トキシ又はオクトキシ、そしてさらに、メチル、ノニ ル、デシル、ウンデシル、トリデシル、テトラデシル、 ペンタデシル, メトキシ, ノノキシ, デコキシ, ウンデ 40 コキシ、ドデコキシ、トリデコキシ又はテトラデコキシ が好ましい。

【0042】R<sup>1</sup> , R<sup>2</sup> , R<sup>3</sup> 及びR<sup>5</sup> が互いに独立に オキサアルキルであるときは、直鎖状の2-オキサプロ ピル (=メトキシメチル), 2-オキサプチル (=エト キシメチル) 又は3-オキサブチル (=2-メトキシエ チル), 2-, 3-又は4-オキサペンチル, 2-, 3 -, 4-又は5-オキサヘキシル, 2-, 3-, 4-, 5-又は6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5 -, 6-又は7-オキサオクチル, 2-, 3-, 4-,

5-, 6-, 7-又は8-オキサノニル, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-又は9-オキサデシルが 好ましい。

【0043】好ましいキラルラジカル-C\*-R5は、 互いに独立に、2-プチル (=1-メチルプロピル), 2-メチルプチル, 2-メチルペンチル, 3-メチルペ ンチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、 2-オクチル、特に、2-メチルプチル、2-メチルプ トキシ、2-メチルペントキシ、3-メチルペントキ プチレン、1-オキサーオクチレン、2-オキサーオク 10 シ、2-エチルヘキソキシ、1-メチルヘキソキシ、2 -オクチルオキシ、2-オキサ-3-メチルプチル、3 -オキサー4-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、 2-ノニル、2-デシル、2-ドデシル、6-メチルオ クトキシ, 6-メチルオクタニルオキシ, 5-メチルヘ プチルオキシカルボニル, 2-メチルブチリルオキシ, 3-メチルバレリルオキシ、4-メチルヘキサノイルオ キシ、2-クロロプロピオニルオキシ、2-クロロ-3 -メチルプチリルオキシ、2-クロロ-4-メチルバレ リルオキシ、2-クロロ-3-メチルパレリルオキシ、 って置き換えられない。 2 は好ましくは-СОО-, - 20 2 - メチル-3 - オキシペンチル, 2 - メチル-3 - オ キサヘキシル, 1-メトキシプロピル-2-オキシ, 1 -エトキシプロピルー2ーオキシ、1ープロポキシプロ ピルー2ーオキシ、1ープトキシプロピルー2ーオキ シ、2-フルオロオクチルオキシ、2-フルオロデシル オキシである。

> 【0044】R<sup>5</sup> は、前述のR<sup>4</sup> - P - Xに対して掲げ た意味のうちの1つをもつこともできる。R5 が場合に よって置換されたアルキルラジカルであるときは、R<sup>4</sup> は好ましくはピニル又はアクリレート基であり、一方、 30 R<sup>5</sup> がR<sup>4</sup> - P - Xであるときは、R<sup>4</sup> に対して前掲し たすべての意味を有するR'が好ましい。

【0045】式 I の化合物は一部新規であり、一部は例 えばEP0399279又はUSP5, 252, 251 から公知である。しかし、これらの特許は強誘電性液晶 状ポリマーに関するものであり、重合した物質がネット ワークを形成する物質とか二官能反応性キラル化合物に ついて、さらにはキラルピニルエーテル誘導体について の示唆は何ら含まれていないのである。

[0046] G. Galli, et al. はMaKr omol. Chem. 187, 289-296 (198 6) に、サーモクロミックな挙動を示さない、3-メチ ルヘキシル-1,6-ジオールに基くキラルビスアクリ レートについて記載している。

【0047】C\* が次式:

[0048]

【化25】

50

26

の基である式 I の化合物は、次のスキーム 1 又は 2 に従 \* 【0 0 4 9】 ってつくられる: 【化 2 6】

スキーム1

スキーム2 【0050】

(15) 特開平7-258638 27 28 ċн, (CF3SO2)2O O-CH-CH<sub>2</sub>-O アルキル ピリジン DCM 0 活性炭上のパラジウム THE, H2. RT RA-P-X-MG-COOH/DCC ÇH, R1-P-X-MG-CO-O-O-CH-CH<sub>2</sub>O アルキル の基である式 I の化合物は次のスキーム 3 及び 4 に従っ

C\* が次式: [0051] 【化28】

CH<sub>3</sub>

40 てつくられる: スキーム3 [0052] 【化29】

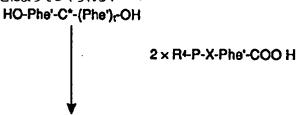
29

スキーム4 【0053】 【化30】

本発明の二官能反応性キラル化合物は、対応するジオー ルを適当なアクリレート又はピニルエーテルによりエー

テル化又はエステル化することによってつくられる: \*

\*【0054】 【化31】



R<sup>4</sup>-P-X-Phe'COO-Phe'-C<sup>\*</sup>-(Phe')<sub>t</sub>-O-CO-Phe'

COCI †

HO-PX-Phe'-C<sup>\*</sup>-(Phe')<sub>t</sub>-X-P-OH

X-P-R<sup>4</sup>

上記対応するジオールは次のスキーム5-8に従ってつ 50 くられる:

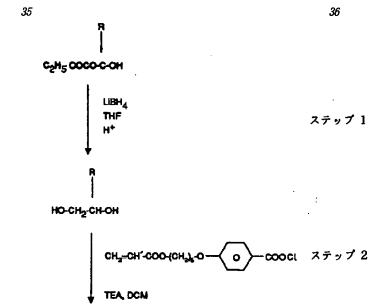
\*【化32】

33

34

スキーム6 【0056】

スキーム7 【0057】

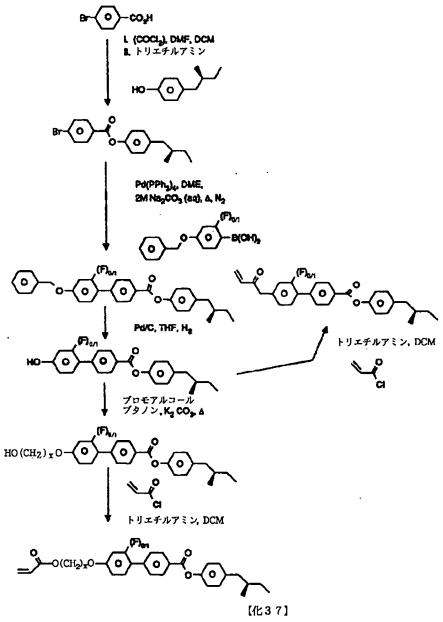


スキーム8 【0058】 【化35】

*37* 

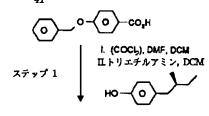
好ましい化合物の製造を次のスキーム9-13に示す。 式中xおよびyはそれぞれ独立に2-10、好ましくは6である。

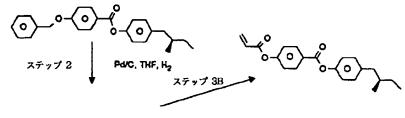
*39* 

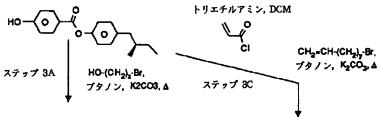


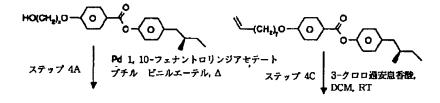
[0060]

スキーム10

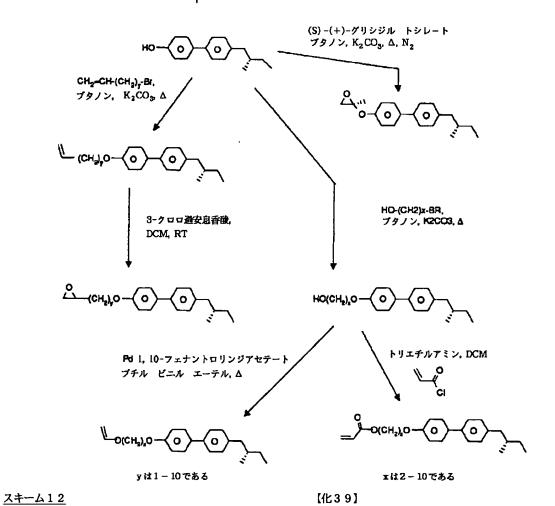




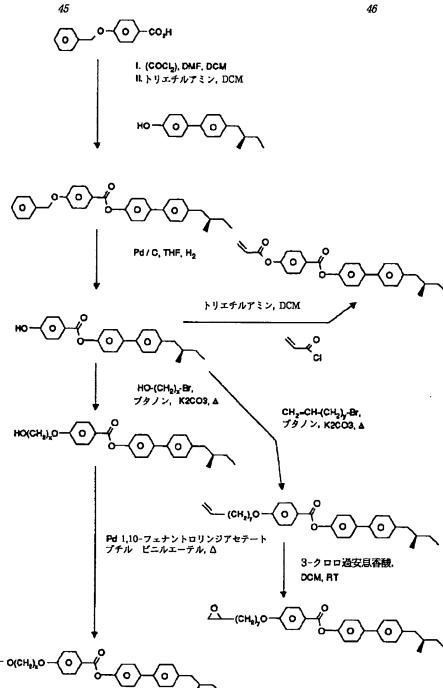




スキーム11 【0061】 【化38】



[0062]



スキーム13 [0063]

【化40】

本発明のディスプレイは、光透過性の2個の対向するプ レート、(以後基板と称する)、を備え、そして、対向 する両面上に電極をもち、該電極は例えばIn2 Os S nO2 からつくられている。この電極上には、例えば、 ラピングされたポリイミド又はポリアミドの配向層が設 けられており、この手段によって本発明の液晶状物質が 両電極間に均一に配向し得る。セルは、このようにして 形成され、かつ、すき間を例えばリング形状の部材によ って密閉する電極を備えた基板をアレンジし、そしてこ の基板とリングの間のスペースを本発明による液晶状物 50 ーティングし、続いて硬化させることからなる。このフ

質で満たすことによってつくられる。実際には、上記リ ングの代りにエポキシ化合物の接着層を使用することが できる。

【0064】前記液晶状物質は、各電極層を設けた2個 の基板間に毛管現象的に満たすことができ、次いで引続 き、例えばUV光による照射によって硬化される。この とき、光開始剤、例えばIrgacure (商標)の存 在下で行われるのが好ましい。これとは別の、可能では あるが魅力の少ない技術は、ある基板上にLC物質をコ

ィルムは剥すことができ、電極層が設けられた2個の基 板間に配置される。また、前記LC物質を表面に使用し た基板を電極層とすることもでき、したがって第2の電 極層、場合によっては第2の基板、をコーティング後硬 化させたフィルム上に設けることによって電気光学的シ ステムを得ることができる。

【0065】本発明の電気光学的システムは光反射的又 は光透過的に操作可能であり、したがって少くとも1つ の電極及び、もし存在するなら、附随する基板は透明で ある。両システムとも慣習的に偏光子 (Polariz 10 0%である。 e r) を含んでおらず、その結果非常に高い光伝達が得 られ、したがって、例えばTNまたはSTNセルのよう な従来の液晶システムと比較して、これらシステムの生 産に際して顕著な技術簡素化となる。

【0066】一般に、正の誘電異方性を有するネマチッ ク液晶が望ましい。その訳は、これらの混合物は、その ような混合物の薄いフィルムをホメオトロピック配向 [オン(on)状態の場(field)]に、したがっ て澄んだ透明状態に見えるように、電気的に切替えるこ とが必要な装置に使用されるからである。一方、オフ (off)状態はセル内の配向によって決定され、通常 均一(ホモジニアス)であり、これはフォーカルコニッ ク(稍散乱)かグランジャン(着色)のいずれかの状態 を与える。電圧の印加とその除去の方法によって、オフ 状態の場で、着色したグランジャン状態か又は僅かに散 乱するフォーカルコニック状態に切替えることができ る。さらに、少量の液晶を加えることによって各々の状 態を安定化することができ、一方の状態が着色(グラン ジャン組織)しているか又は本質的に透明かあるいは僅 か光散乱(フォーカルコニック)している双安定装置を 30 下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。 得ることができる。黒い背景に対して置かれた時は、着 色と黒との間のコントラストがはっきりと見られる。

【0067】色は、次式に従ってコレステリックらせん 構造のピッチ長さによって変る:

 $I_{nax} = n_0 P s i n \theta$ 

式中、 $n_0$ はLCの平均屈折率、Pはピッチの長さ、 $\theta$ は視角を表わす。

【0068】キラルなドーピング剤をネマチックホスト に加えた時得られるピッチ長さは、LC分子の偏光能に 依存する。LC分子の偏光性が大きければ大きい程得ら 40 れるピッチ長さは狭く(より高いねじれ力)、したがっ\*

\* て非極性ホストを使用することは、所与の色をつくりだ すのに必要なキラルドーピング剤の量を著しく変え得 る。このキラル成分の"混合物" (ブレンド) の他の応 用は、それらを反応性液晶(例えば式IIIの液晶)と混 合し、薄いフィルムにコーティングでき、かつ、着色し た薄いポリマーフィルムを得るためにUV光によって重 合できるキラル着色反応性LC混合物をつくることであ る。それは、前述のように、非反応性キラルLCを20 -30%含有しており、それ故ポリマー含量は70-8

50

【0069】セルの厚さが増加するにつれて立上がり時 間(rise time)が増加するが、減衰時間(d ecay time)は一定に留まる。この減衰時間は ネットワーク分子の量が増加するにつれて急速に減少す る。それ故、考慮されるのはセルの厚さではなく、ネッ トワーク分子間の平均距離である。このことが、通常の ネマチックセルにおける減衰時間(数百ミリセコンド) と比較しての短い減衰時間を説明している。さらに特別 に、数ミリセコンドの減衰時間を得ることができる。

【0070】前記新規なキラル反応性液晶状化合物及び 組成物は、種々の異なる光学的及び電気光学的応用に使 用できるコレステリックフィルムをつくるのに非常に適 している。さらに、それらは装飾的使用のための着色フ ィルムとして有用である。それらのうちのあるものはサ ーモクロミズム(熱変色性)を示すので、温度指示計と して使用でき、特に重合の程度によって可逆又は不可逆 温度計として使うことができる。

[0071]

【実施例】本発明に従う液晶状物質の製造についての以

【0072】メソーゲン相を次のように略号をつける:

K 結晶状

N ネマチック

S スメチック

ΒP ブルーフェーズ(青色相)

N\* キラルネマチック(コレステリック)

HTP らせんねじり力

【0073】 [実施例1] 式(1):

[0074]

(化41)

## CH2=CH-CO2-(CH2)4-O--O-CH(CH,)-CH,OCH,

で表わされるキラル反応性液晶状化合物を、スキーム1 に示した一連の反応ステップを経由して製造した。スキ ーム1のステップ6において、ステップ5で得られた1 モルのフエノール及び1. 1モルの塩化ベンゾイルを1 リットルのジクロルメタン中に溶解させる。1.1モル のトリエチルアミンを加え、この混合物を室温で3時間 攪拌する、K50.8 (S<sub>1</sub> −9) 1.類似的に以下の 化合物が得られる:

[0075]

【化42】

(27)

特開平7-258638

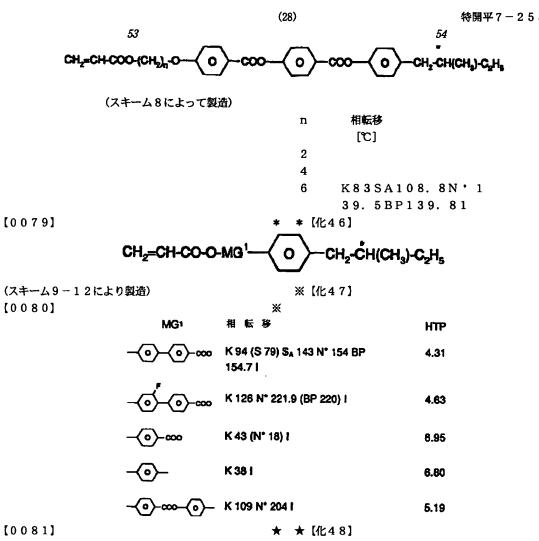
```
51
                                                                             52
                 X*
                                                              相転移
                                                      n
                                                              [\mathcal{C}]
                 -OC* H (CH3 ) -CH2 -OCH3
                                                             K341
                 -OC* H (CH3 ) -CH2 -OCH3
                                                       2
                                                            K731
                 -OC* H (CH3 ) -C6 H13
                                                       6
                                                            K55 (S_A - 4) 1
                 -OC' H (CH3 ) -C6 H13
                                                       4
                                                            K301
                 -OC* H (CH3 ) -C6 H13
                                                            K651
                 -OC* H (CH3) -C2 H5
                                                            K67 (S_A - 8) 1
                 -OC*H(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
                                                       4
                                                            K43.51
                 -OC* H (CH3) -C2 H5
                                                            K641
                 -CH<sub>2</sub> C* H (CH<sub>3</sub> ) -C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>
                                                            K35 (S_{\lambda} - 8) 1
                                                       6
                                                            K38 (S_A + 1.5) 1
                 -CH<sub>2</sub> C* H (CH<sub>3</sub> ) -C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>
                                                       5
                 -CH<sub>2</sub> C* H (CH<sub>3</sub> ) -C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>
                                                       4
                                                            K441
                 -\,C\,H_2 C* H (CH3 ) -\,C_2 H5
                                                       3
                                                            K481
                 -CH2 C* H (CH3 ) -C2 H5
                                                            K511
[0076]
                                                   *【化43】
                 X*
                                                              相転移
                                                      n
                                                               [\mathcal{C}]
                 -OC* H (CH3 ) -CH2 -OCH3
                                                       6
                 -CH<sub>2</sub> C* H (CH<sub>3</sub> ) -C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>
                                                            K52 (SA 31. 8N* 3
                                                            7, 6) 1
                 -CH<sub>2</sub> C* H (CH<sub>3</sub> ) -C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>
                                                       4
                 -CH<sub>2</sub> C* H (CH<sub>3</sub> ) -C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>
                                                       2
[0077]
                                                ※30※【化44】
                 X*
                                                              相転移
                                                     n
                                                               [\mathcal{C}]
                 -CH_2 - C^* H (CH_3) - C_2 H_5
                                                              K81 (S65) N* 13
                                                              1BP131. 31
                 -CH2 -C* H (CH3) -C2 H5
                                                              K74 (S59. 3) N*
                                                            138.8BP139.2
                 -CH2 -C' H (CH3 ) -C2 H5
                                                            K89. 5 (S56. 5) N
                                                         * 135. 3BP135. 91
                 -CH2 -C' H (CH3 ) -C2 H5
                                                              K87 (S60) N* 14
                                                              2. 8BP143. 2
                 -CH2 -C' H (CH3 ) -C2 H5
                                                            K86 (S55. 7) Nº 1
                                                     2
                                                            25. 2BP125. 71
```

【化45】

-OC\* H (CH3) -CH2 OCH3

[0078]

特開平7-258638



(スキーム13により製造)

K67. 4S, 92Nº 1351

【0082】[実施例2]式(2):

[0083]

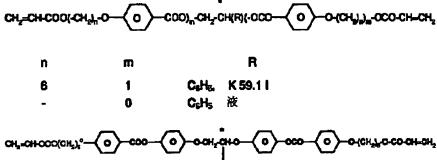
-0000H-0H(CH<sup>2</sup>)-000-

で表わされるキラル反応性液晶状化合物を、スキーム7 で示した一連の反応ステップを経由して製造した。この ものは次のような相シーケンスK31 1. を示した。 DCMはジクロロメタンである。スキーム7のステップ 2において、2リットルのジクロロメタン中、1モルの (S) - (-) -1, 2プロパンジオールと2. 1モル のアクリロイルオキシヘキシルオキシベンゾイルクロリ ドを含む溶液に、2. 2モルのトリエチルアミンを滴下 しながら加えた。これを室温で4時間攪拌した。水性処 理とクロマトグラフィにより化合物(2)が得られた。

[0084] 【化50】

☆【化49】

56



【0085】[実施例3]次式(3):

\*【化51】

[0086]

$$CH_{2}=CH-COO(CH_{2})_{0}$$
 O O CH(CH<sub>2</sub>)-COO O O O O CH<sub>2</sub>)<sub>0</sub>-OCC-CH=CH<sub>2</sub> (3)

で表わされる反応性液晶状化合物(3)をスキーム5及 び6に示した一連の反応ステップ経由で製造した。スキ ーム6のステップ2において、スキーム6のステップ1 で得られたエステルと2リットルのジクロロメタン中の 20 【0087】

※反応混合物を室温で4時間攪拌した。水性処理とクロマ トグラフィにより化合物(3)が得られた。次式(3.

1):

2. 1モルのアクリロイルクロリドからなる溶液中に、

2. 2 モルのトリエチルアミンを滴下して加えた。この※

【化52】

$$\begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ O \end{array}$$

で表わされる化合物が類似的につくられる。

**★**【0088】

[実施例4] 次式:

【化53】

からなる混合物を調整した。この混合物はK40Ch5 9 I を示し、580 n m の最高反射波長で選択的に反射 する。このものに0.467重量%の光開始剤(略号K B1) を添加し、得られた混合物を0.5重量%の16  $\mu$ mスペーサーとともにラピングされたPVAの上に直 40 【化54】 接配向させ、充分な重合を達成するよう光重合させた。☆

☆これにより580nmの選択的最高反射をするキラル重 合性ネットワークが得られた。

【0089】 [実施例5] 次式:

[0090]

からなる混合物を調整した。この混合物はK16Ch6 2 I を示し、580 n m で選択的に反射する。このもの 50 【0091】 [実施例6] 次式:

を光重合前に、実施例4に示したように配向させた。

57 [0092] \*【化55】 ·CH,CH(CH,)-C,H, 及び光開始剤 0. 5%からなる混合物を調整した。この ※【0093】 [実施例7] 次式: ものはK52-68Ch90-51を示し、緑色を呈す [0094] る。 【化56】 CH2CH(CH3)-C2H2 50 % -о-(сн,),-осо-сн=сн, 50 % からなる混合物を調整した。緑色が現われる。 **★**【0096】 【0095】 [実施例8] 次式: 【化57】 50 % からなる混合物を調整した。 ☆させた。 [0097] 30 【0098】 [実施例9] 次式: K45N° 61I  $\lambda_{\text{max}} = 530 \, \text{nm}$ [0099] 室温まで過冷却し、3日間にわたってゆっくりと結晶化☆ 【化58】 **50 %** 50 % からなる混合物を調整した。 **◆【0100】 [実施例10] 次式:** K38-68 (N 60) I  $\lambda_{\text{max}} = 540 \,\text{nm}$  40 [0101] 室温に過冷却し、3日間にわたってゆっくりと結晶化さ 【化59】 せた。 50 %

CH\_CH-O(CH\_1,0-(0)-CM-CH\_CH\_CH\_1,CH\_ 50 %

からなる混合物を調整した。

50 K41N 89I

 $\lambda_{***} = 580 \, \text{nm}$ 

0℃に過冷却し、一夜にかけて結晶化させた。

\* [0103]

【0102】 [実施例11] 次式 (3) :

\* 【化60】

<del>\*\*(CH<sub>a</sub>)\*C;M。</del> (3) ※温で3時間攪拌した。得られた製品はK29(N・2)

で表わされるキラル反応性液晶状化合物をスキーム10における一連の反応ステップ経由で製造した。スキーム10のステップ4Cにおいて、ステップ3Cで得られた1モルの4-(2-メチルプチル)フエニル4-オクター7エチルペンゾエートと1.1モルの3-クロロ過安

6. 3) Iを示し、HTP=4. 56であった。

【0104】類似的に以下の化合物:

[0105]

【化61】

息香酸とを1リットルのジクロロメタン中に溶解し、室※10

C (CH<sup>2</sup>)-O-MG, C O C CH<sup>4</sup>CH(CH<sup>2</sup>)-C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>

n	MG1	相 転 移	HTP
		(°C)	
1	<del>-</del>	K 67 I	5.73
3	<del>-</del> -	K 48 I	6.25
6	<b>√</b> 0}-∞∞ <b>√</b> 0!}-	K 74 (S <sub>1</sub> 41 S <sub>2</sub> 65) N° 157.4	4.21
		BP 157.7 I	

が得られる。

★【0107】

【0106】 [実施例12] 次式:

【化62】

50 %

50 %

からなる混合物を調整した。

☆せた。

K50-55 (N\* 44. 7) I

 $\lambda_{111} = 530$ 

 $\lambda_{111} = 530 -$ 

【0108】 [実施例13] 次式:

n m

[0109]

室温に過冷却し、3日間にわたってゆっくりと結晶化さ☆ 【化63】

CH3-0-(0)-(0)-CH2-CH(CH3-C2H2

50 %

からなる混合物を調整した。

【0110】 [実施例14] 次式:

K42-75N' 85-89I

[0111]

5 4 0 nm

【化64】

室温に過冷却し、一夜かけて結晶化させた。

(32)

特開平7-258638

61

からなる混合物を調整した。

K49N' 135. 4I

 $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ 

室温に過冷却し、一夜にわたって結晶化させた。

\* [0112] 次式: [0113] [化65]

[実施例15]

50 %

からなる混合物を調整した。

K21N' 53I

 $\lambda_{\text{max}} = 5.15 \, \text{nm}$ 

室温に過冷却したが結晶化しなかった。

[0114]

【発明の効果】本発明の新規なキラル反応性液晶状化合物及び組成物は、コレステリックフィルムをつくるのに

非常に適しており、種々の異なる光学的及び電気光学的 応用に使用することができる。又、前記液晶状化合物及 び組成物は装飾的に使用するための着色フィルムとして 有用であり、そのうちのあるものはサーモクロミズムを 示すので温度指示計として使用できる。

62

#### フロントページの続き

(72)発明者 マーク グールディング

イギリス国 ビーエイチ14 8ティービー ドーセット ブール ローワー パーク ストーン フラット 3 ドゥランド ロ ード 20

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ CRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.